

# 고칼슘 플라이애쉬를 이용한 알칼리 활성화제 무첨가 저강도 유동화 채움재 특성 평가

## The Characterization of Controlled Low Strength Material (CLSM) Using High CaO Fly Ash without Chemical Alkaline Activator

임 상 형<sup>1)</sup> · 추 현 옥<sup>1)</sup> · 이 우 진<sup>1)</sup> · 이 창 호<sup>†</sup>

Sanghyeong Lim · Hyunwook Choo · Woojin Lee · Changho Lee

Received: July 25<sup>th</sup>, 2016; Revised: August 1<sup>st</sup>, 2016; Accepted: October 31<sup>st</sup>, 2016

**ABSTRACT** : The experimental investigation aims at developing controlled low strength materials (CLSM) using a self-cementitious fly ash (FA) as a binder and a bottom ash (BA) as an aggregate. The fly ash and bottom ash used in this study were obtained from a circulating fluidized bed combustion boiler (CFBC) which produces relatively high CaO containing fly ash. To find the optimum mixing condition satisfying flow consistency and unconfined compression strength (UCS), the CLSM specimens were prepared under various mixing conditions, including two types of aggregate and different weight fractions between fly ash and aggregate. Additionally, the prepared specimens were evaluated using a scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results of this study demonstrate that the water content satisfying flow consistency ranges from 42% to 85% and the flowability is improved with increasing the fraction of aggregate in whole mixture. The USC ranges from 0.3 MPa to 1.9 MPa. The results of UCS increases with increasing the fraction of aggregate in FA-sand mixtures, but decreases with increasing the fraction of aggregate in FA-BA mixtures. SEM images and XRD patterns reveal that the occurrence of both geopolymerization and hydration. The results of this study demonstrate that CFBC fly ash could be used as an alternative binder of CLSM mixtures.

**Keywords** : Controlled Low Strength Material (CLSM), High CaO fly ash, Non-classified fly ash, Geopolymer, Self-cementation

**요 지** : 본 연구에서는 등급 외 플라이애쉬 중 산화칼슘 함량이 높은 플라이애쉬를 저강도 유동화 채움재(controlled low strength material, CLSM)의 바인더로써 활용 가능성을 알아보았다. 사용된 플라이애쉬는 상대적으로 산화칼슘 함량이 높은 플라이애쉬를 배출하는 유동층형 보일러(circulating fluidized bed combustion boiler, CFBC)에서 시료를 채집하여 사용하였다. 배합한 시료의 유동성, 일축압축강도, 단위중량 등을 파악하여 CLSM 시료의 공학적 특징을 알아보았으며, 미세구조관찰과 X선 회절분석을 통한 CLSM 시료의 경화 메커니즘을 파악하였다. 실험 수행 결과 유동성을 만족하는 함수비는 42에서 85%의 범위를 보였으며, 유동성 시험 결과 골재의 종류와 관계없이 골재율이 증가함에 따라 유동성이 증가하는 것으로 나타났다. 일축압축강도는 0.3MPa에서 1.9MPa의 분포를 보였다. 규사를 골재로 사용한 경우 골재율이 증가함에 따라 일축압축강도는 증가하였으나, 바텀애쉬를 골재로 사용한 경우 골재율이 증가함에 따라 일축압축강도는 감소하였다. 미세구조관찰 결과와 X선 회절분석을 통해 CLSM 시료는 고분자 중합반응과 시멘트 수화반응을 통해 강도를 발현하는 것으로 확인하였다. 본 연구의 결과로부터 산화칼슘 함량이 높은 플라이애쉬의 자체 경화성을 이용하여 저강도 유동화 채움재로써 활용이 가능하다고 판단된다.

**주요어** : 저강도 유동화 채움재, 고칼슘 플라이애쉬, 등급 외 플라이애쉬, 지오폴리머, 자체 경화성

## 1. 서 론

최근에 발생한 전력대란을 해결할 수 있는 대안으로 저렴하고 안정적으로 전력을 공급할 수 있는 대용량 고효율의 석탄 화력발전소가 재조명되고 있다. 화력발전소에서는 전력 생산을 위하여 석탄연료를 연소하고 부산물로 석탄재(coal ash)를 발생시킨다. 발생된 석탄재는 주로 플라이애쉬(fly ash)

와 바텀애쉬(bottom ash)로 나뉘며, 전체 발생 석탄재의 약 80%가 플라이애쉬이다. 플라이애쉬의 화학적 성질은 사용된 석탄연료의 종류, 연소방식 등에 따라 달라지게 된다. 기존 연구에 따르면 발전 연료로 무연탄(anthracite)과 역청탄(bituminous coal)을 사용하는 경우 class F 플라이애쉬가 주로 발생하고, 아역청탄(subbituminous coal)이나 갈탄(lignite)을 사용하는 경우 class C 플라이애쉬가 발생한다고 알려져

1) School of Civil, Environmental and Architectural Engineering, Korea University

† Department of Marine and Civil Engineering, Chonnam National University (Corresponding Author : changho@jnu.ac.kr)

있다(ASTM C618, 2012; Thomas, 2007). 석탄 화력발전소의 연소방식은 크게 미분탄형과 유동층형으로 나뉘며, 유동층형 방식(Circulating Fluidized Bed Combustion boiler, CFBC)으로 연소하는 경우 미분탄형 방식보다 산화칼슘(CaO)함량이 높은 플라이애쉬가 발생된다. 이는 환경규제를 만족하기 위해 연소 시 석탄과 석회석을 혼합하여 사용하기 때문이다(Lee et al., 2011). 현재 국내에서 발생하는 플라이애쉬 중 약 70%가 시멘트 및 콘크리트 혼화재로 사용되고 있어 재활용률이 높은 편이다. 그러나 최근 환경규제로 인해 시멘트 및 콘크리트의 유동성과 강도에 영향을 주는 등급 외 플라이애쉬 발생량이 증가하는 추세에 있어 시멘트 및 콘크리트 혼화재로써 사용되는 플라이애쉬의 활용률은 점차 감소할 것으로 예상된다(ASTM C618, 2012).

이러한 등급 외 플라이애쉬의 재활용 방안 중 하나가 저강도 유동화 채움재(Controlled Low Strength Materials, CLSM)의 혼화재로 활용하는 것이다. CLSM은 일반적으로 다짐이 어려운 지중 매설물 상부 채움재, 좁은 트렌치(trench) 채움재, 배면 채움재(backfill) 등으로 활용이 된다(Brewer & Hurd 1993; Puppala et al., 2014). 특히 지중 매설물 상부 채움재로 활용되는 경우 외력으로부터 지중 매설물을 보호할 수 있는 충분한 강도를 발휘하면서, 지중 매설물에 부담이 되지 않는 낮은 단위중량을 갖는 것이 중요하다. CLSM의 요구 강도는 지중매설물의 중요도, 추후 채움재의 굴착 유무, 방법에 따라 요구되는 강도가 상이하다. 미 콘크리트협회(ACI, American Concrete Institute)에서는 굴착 유무와 방법에 따라 CLSM의 강도 범위를 제안하고 있다. 일축압축강도를 기준으로 인력으로 굴착하는 경우 약 0.3MPa, 기계 굴착의 경우 0.7~1.4MPa, 그리고 굴착이 필요치 않은 경우 8.3MPa 이하로 규정하고 있다. 또한 CLSM의 단위중량은 약 14.1~15.7kN/m<sup>3</sup> 정도로 제안하고 있다(ACI committee 229R, 2005). 최근 다양한 재료를 사용하여 CLSM으로 활용하고자 하는 연구가 활발하게 이루어지고 있으며, Gabr & Bowders(2000)와 Du et al.(2002) 등은 일반 포틀랜드 시멘트(OPC, Ordinary Potland Cement), 사질토, 플라이애쉬 등을 혼합하여 충분한 유동성을 갖는 CLSM의 최적 배합비를 도출하여 제안하였다. 기존 연구 결과에 따르면 플라이애쉬를 CLSM에 사용하는 경우 유동성이 증가하며, 단위중량은 감소하기 때문에 CLSM 내에서 중요하다(Gabr & Bowders, 2000; ACI Committee

229R, 2005). 하지만 플라이애쉬가 보조 혼화재로써 활용될 뿐 주 바인더(binder)로써 CLSM에 사용된 연구는 아직까지 미미한 상태이다.

플라이애쉬를 CLSM의 주 바인더로써 활용하기 위해서는 플라이애쉬를 경화시키는 과정이 필요하다: 1) 플라이애쉬의 산화칼슘(CaO)함량에 따른 자체경화성을 이용하거나(Turner, 1997; Misra et al., 2005); 2) 무기결합재인 플라이애쉬를 주원료로 하여 경화체를 생성하는 지오폴리머(geopolymer)를 CLSM에 활용하는 것이다(Lee et al., 2013). 지오폴리머는 비결정질 알루미늄 규산염 물질(amorphous aluminosilicate)과 알칼리 활성화제 수용액(alkaline activator solution)의 혼합과정에서 발생하는 중합반응(geopolymerization)을 통해 생성된 결정질 물질이다. 플라이애쉬에 포함된 반응성 화합물은 일정 이상의 알칼리 조건(pH>11.5)에서 Al-O-Si 중합반응을 일으켜 강도를 발현한다(Davidovits, 1989).

본 연구에서는 등급 외 플라이애쉬와 바텀애쉬를 사용하여 CLSM을 제조하였다. 플라이애쉬의 자체경화성을 이용하기 위해 상대적으로 산화칼슘 함량이 높은 플라이애쉬와 바텀애쉬를 수집하여 기본적인 물리적, 화학적 특성을 파악하였다. 플라이애쉬를 CLSM으로 활용하기 위해 배합조건에 따른 유동성(flow consistency) 시험, 각 재령 일(curing time) 별 함수비(water content), 부피변화(volume change), 단위중량(bulk density), 그리고 일축압축강도(UCS, Unconfined Compression Strength)를 측정하였다. 또한 CLSM의 경화 메커니즘을 파악하기 위해 X선 회절분석(XRD, X-Ray Diffraction)을 실시하여 광물특성을 분석하고, 전자주사현미경(FE SEM-EDS, Field Emission Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy)을 통해 미세구조를 관찰하였다.

## 2. 시험개요

### 2.1 재료

플라이애쉬의 산화칼슘 함량은 자체 경화성에 영향을 주는 것으로 알려져 있어 본 연구에서는 유동층형 연소기를 사용하는 화력발전소에서 상대적으로 산화칼슘 함량이 높은 등급 외 플라이애쉬 및 바텀애쉬 시료를 채집하였다. 사용된 플라이애쉬의 기본적 특성은 Table 1과 같다. 비중(ASM

Table 1. Index properties of fly ash (FA), bottom ash (BA), and sand (SD)

	G <sub>s</sub>	S <sub>a</sub> (m <sup>2</sup> /g)	LL (%)	D <sub>10</sub> (mm)	D <sub>50</sub> (mm)	#200 passing (%)	Cu	C <sub>c</sub>	USCS	pH
FA	2.65	15.84	47.5	0.004	0.016	89.8	5.00	1.01	ML	12.6
BA	2.56	3.67	-	0.15	0.81	1.93	9.25	0.96	SW	8.82
Sand	2.65	0.007	-	0.53	0.79	-	1.56	1.11	SP	7.18

D854, 2014)은 2.65로 일반적인 흙과 비슷한 값을 가진다. Laser diffraction(Sedigraph 5100, Micromeritics)을 이용하여 입도분석을 실시하였으며, 입도분석 결과를 바탕으로 통일분류법(ASTM D2488, 2009)에 따라 ML로 분류되었다. ASTM C400(2013)에 따라 측정된 pH는 12.6으로 국내에서 발생하는 플라이애쉬의 일반적인 pH 범위인 7~12보다 다소 큰 것으로 측정되었다(Choi et al., 2002).

본 연구에서는 플라이애쉬와 동일한 발전소에서 배출되는 바텀애쉬와 시중에 판매되는 인조규사를 골재로 사용하였다. 사용된 재료의 입도분포를 파악하기 위해 바텀애쉬와 규사는 체분석(ASTM D422, 2007)을 실시하였다. 입도분석 결과는 Fig. 1과 같으며, 각 점은 실험 결과이고 점선은 최적합(the best fit) 추세선이다(Fredlund et al., 2000). 입도분석 결과 바텀애쉬와 규사의 유효입경( $D_{50}$ )은 각각 0.81mm, 0.79mm로 유사하게 나타났으며, 플라이애쉬의 유효입경 0.016mm 보다 약 60배 크게 측정되었다. 측정된 결과로부터 계산된 균등계수( $C_u$ )와 곡률계수( $C_c$ )는 바텀애쉬의 경우

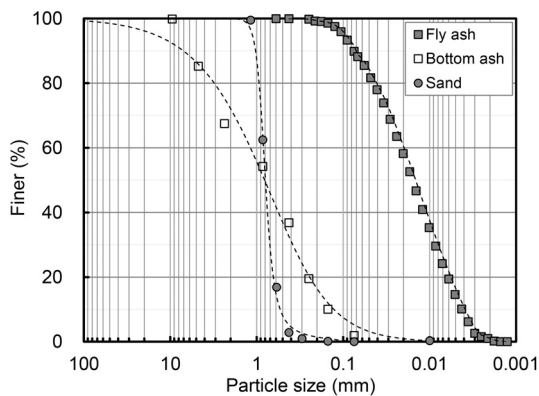


Fig. 1. Particle size distribution of fly ash, bottom ash, and sand

Table 2. Chemical composition results of XRF (X-ray fluorescence)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	L.O.I*
FA	48.60	21.10	3.23	8.71	0.20	1.78	-	0.87	0.18	1.10	10.60
BA	42.29	21.82	7.29	6.96	0.08	4.64	2.05	0.48	0.22	1.96	11.94
Sand	98.41	0.68	0.50	0.10	0.01	0.17	-	0.07	0.01	0.05	-

\*L.O.I : Loss on Ignition

Table 3. Summary of CLSM mixing design

Mixture type	Binder	Aggregate		Water (wt. %)	Curing temp. (°C)	Curing period (days)
	Fly ash (wt.%)	Bottom ash (wt. %)	Sand (wt. %)			
FA100	100	-	-	85.0	room temp. (20±3)	3, 7, 14, 28
FA80BA20	80	20	-	74.0		
FA50BA50	50	50	-	55.8		
FA80SD20	80	-	20	65.3		
FA50SD50	50	-	50	42.0		

$C_u=9.25$ ,  $C_c=0.96$ 으로 양입도 분포를 보였고, 인조규사는  $C_u=1.56$ ,  $C_c=1.11$ 으로 빈입도 분포를 보였다.

본 연구에서 사용된 재료의 화학적 조성을 파악하기 위해 X선 형광분석(XRF, X-Ray Fluorescence; PW2404, Philips)을 실시하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 플라이애쉬의 화학적 조성은 이산화규소(SiO<sub>2</sub>)와 산화알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이 약 70%로 중합반응의 반응성 화합물인 Si와 Al이 다량 포함되어 있는 것으로 판단된다. 또한 산화칼슘 함량이 8.71%로 일반적인 플라이애쉬에 비해 높게 측정되었다. 바텀애쉬의 XRF 결과는 플라이애쉬의 결과와 매우 유사하며, 이산화규소와 산화알루미늄을 주성분으로 하고 산화칼슘 함량이 높게 측정되었으며, 삼산화황(SO<sub>3</sub>)을 포함하는 것이 특징으로 나타났다.

## 2.2 배합조건 및 시료 조성

본 연구에서는 Table 3과 같이 플라이애쉬를 결합재로 하는 CLSM 시료를 조성하였으며, 골재율(골재중량/총 건조 혼합물 중량 비, % = 0, 20, 50)과 골재 종류(바텀애쉬, 인조규사)를 변수로 하였다. 시료를 제작하기에 앞서 균질한 상태의 건조시료를 조성하기 위해 플라이애쉬에 바텀애쉬 혹은 인조규사를 중량비로 혼합한 후 교반기를 이용하여 15분간 건비빔을 실시하였다. 균질하게 조성된 건조시료에 유동성 기준을 만족하는 함수비의 증류수를 추가하였다. 최종적으로 조성된 혼합물은 교반기(LX-2003S, Luxel)를 이용하여 동일한 속도(60rpm)로 15분간 혼합하였다. 혼합된 플라이애쉬 몰타르는 50×50×50(가로×세로×높이, mm) 큐브 몰드에 채웠으며, CLSM의 특징에 따라 다짐은 실시하지 않았다. 제작된 시료는 상온(20±3°C)에서 3일간 양생한 후

탈형하여 각 재령의 일축압축강도 실험까지 상온에 보관하였다.

## 2.3 시험 방법

### 2.3.1 유동성 시험

유동성 시험은 ASTM D6103(2004)에 따라 실시하였으며, 600×600(가로×세로, mm)의 비흡수성 판 위에 75×150(직경×높이, mm)의 원통을 올리고 내부에 혼합물을 채워 수직으로 올렸을 때 흘러나온 몰타르의 흐름직경이 200mm가 형성되는 때의 함수비를 측정하였다. 변수에 따라 제작된 CLSM 몰타르의 함수비를 증가시켜 실험을 진행하였으며, 흐름직경이 200mm일 때의 함수비를 내삽을 통해 산정하였다.

### 2.3.2 단위중량

Table 3과 같은 배합비로 시료를 혼합한 후 3일, 7일, 14일 및 28일 동안 양생하고, 각각 3개의 시료를 준비하였다. 먼저 경화된 각 시료의 부피와 중량을 해당 재령일에서 측정하여 부피변화와 겉보기 단위중량(bulk density,  $\text{kN/m}^3$ )을 계산하였으며, 일축압축시험이 끝난 후 시료를 회수하여 함수비를 측정하였다.

### 2.3.3 일축압축강도

일축압축시험은 최대 하중 5,000N, 최소 눈금 0.1N의 일축압축강도 시험기를 이용하여 1mm/min의 속도로 하중을 재하하여 실시하였다. 0.1초마다 변위량과 하중을 기록하여 응력-변형률 곡선을 도시하고 이때의 최대값을 최대일축압축강도로 정하였다. CLSM 시료의 낮은 경도를 고려하여 시료 상·하부에 스테인리스(stainless)와 네오프렌(neoprene)으로 제작된 비접착식 캡을 씌워 일축압축강도 시험기와 시료의 접촉면을 양호하게 하였다(ASTM C1231, 2015).

### 2.3.4 미세 구조 관찰

본 연구에서는 제작된 공시체의 미세 구조 관찰을 위해 FE-SEM(Hitachi S-4800) 분석을 실시하였다. 미세 구조 관찰을 위한 시료는 양생 초기의 경화 생성물을 관찰하기 위해 재령 3일의 FA100 시료와 FA50BA50 시료를 준비하였다. 각 시료는 아세톤에 넣어 추가 반응을 억제하였으며(Chindaprasirt et al., 2012), 건조로에서 60°C로 건조하여 미세 구조 관찰에 사용하였다. 추가적으로 경화 후 생성된 물질의 화학적 성분을 파악하기 위해 EDS 분석을 실시하였다.

### 2.3.5 X선 회절분석

본 연구에서는 플라이애쉬의 경화 전과 후의 광물조성을

비교하기 위하여 화력발전소에서 생성된 상태의 플라이애쉬, 바텀애쉬와 본 연구에서 배합한 FA100, FA50BA50 시료를 준비하였다. X선 회절분석에 사용된 시료는 미세구조 관찰에서 실시한 방법과 동일한 방법으로 처리하여 사용하였다. 각 시료는 2 $\theta$ =5~65°의 범위에서 0.02°의 분해능으로 X선 회절분석(D/Max-2500V/PC, Rigaku)을 실시하였다.

## 3. 실험 결과 및 분석

### 3.1 유동성 시험

CLSM의 경우 다짐이 어려운 협소한 공간이나 지중 매설물 상부에 적용이 용이하도록 자체 수평성과 다짐성을 갖는 일정 함수비 이상으로 배합하는 것이 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 함수비에 따른 CLSM의 유동성을 확인하기 위해 유동성 시험을 실시하였다. Table 3의 혼합물 종류(mixture type)에 따라 배합한 CLSM 시료의 유동성 시험

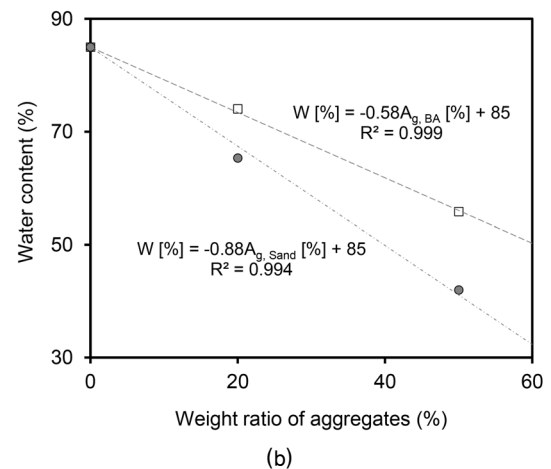
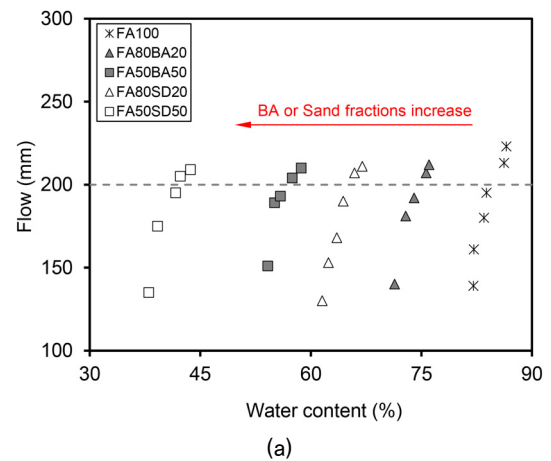


Fig. 2. Flow consistency of CLSM mixtures: (a) flow diameter at certain water contents of each mixtures, (b) water contents at flow diameter 200 mm vs. weight ratio of aggregates, weight ratio=weight of aggregate/total weight

결과는 Fig. 2(a)와 같다. FA100의 경우 함수비 약 85%에서 유동성 기준(흐름직경=200mm)을 만족하였으며, 골재의 종류와 상관없이 골재량이 증가함에 따라 유동성 기준을 만족하는 함수비는 감소하였다. 골재율을 20%에서 50%로 증가 시킴에 따라 바텀애쉬의 경우 각각 함수비 74%와 56%에서, 규사의 경우 각각 65%와 42%에서 유동성 기준을 만족하였다. 유동성 기준을 만족하는 함수비를 골재 종류와 골재량에 따라 도시한 결과는 Fig. 2(b)와 같다. 바텀애쉬와 규사를 사용하는 경우 모두 골재량이 증가함에 따라 ASTM의 유동성 기준을 만족하는 함수비가 선형적으로 감소하는 경향을 나타냈다. 규사를 골재로 사용하는 경우 동일한 질량의 바텀애쉬를 사용한 경우보다 급격한 함수비 감소 경향을 보여 유동성이 더 개선되었음을 알 수 있다. 바텀애쉬와 같이 입도분포가 양호한 골재를 사용하는 경우 인조규사와 같이 입도분포가 불량한 골재를 사용하는 경우보다 유동성이 좋은 것이 일반적이나(Hu & Wang, 2005), 바텀애쉬는 다공성 구조인 미연소탄소에 의해 비표면적이 크고, 흡수성이 좋은 산화칼슘 성분을 포함하고 있기 때문에 동일한 유동성을 확보하기 위한 요구 혼합수량이 더 크게 나타난 것으로 판단된다(Kim et al., 2012).

### 3.2 단위중량

양생시간에 따라 측정된 함수비의 변화는 Fig. 3(a)과 같다. 양생 후 3일에 측정된 함수비는 FA100(40%)과 바텀애쉬를 골재로 사용한 FA80BA20(35%), FA50BA50(37%) 시료에서 규사를 골재로 사용한 FA80SD20(24%), FA50SD50(21%) 시료보다 높게 측정되었다. 이러한 결과는 플라이애쉬와 바텀애쉬에 포함되어 있는 산화칼슘의 흡수성과 두 재료의 비표면적이 상대적으로 규사의 비표면적보다 커 물이 흡착되어 있는 면적이 크기 때문으로 판단된다. 함수비는 양생 후 3일부터 양생 후 14일까지 감소하다가 각 시료에 따라 약 2%~4%로 수렴하는 결과를 보였다. 이를 통해 양생 후 14일까지 양생과 건조가 완료된 것으로 판단된다.

일축압축강도 실험에 사용된 시료의 각 재령일에서 부피변화를 측정된 결과는 Fig. 3(b)과 같다. 양생 3일의 부피 변화율은 FA100 시료에서 약 7.0%로 가장 크게 측정되었다. 골재량에 따른 부피변화율을 보면 골재율 20%의 경우 FA80BA20, FA80SD20 시료가 각각 5.9, 6.0%의 부피변화율을 보였으며, 골재율 50%의 경우 FA50BA50, FA50SD50 시료 각각 2.8, 5.0%의 부피변화율을 보여 골재량이 증가함에 따라 건조수축 저감 효과가 있는 것으로 나타났다. 특히 FA50BA50은 부피변화가 가장 작게 발생하였는데, 이는 수화 황산염 생성이 부피변화를 감소시키는 역할을 한 것으로

판단된다(Yoon & Rho, 2004).

Table 3에 따라 배합한 모든 시료의 단위중량을 측정된 결과는 Fig. 3(c)과 같다. 양생 초기인 3일에 측정된 단위중량은 시료 혼합 시 사용된 혼합수량이 많을수록 단위중량이 작게 측정되었다. 이는 시료의 간극이 혼합수에 의해 포화

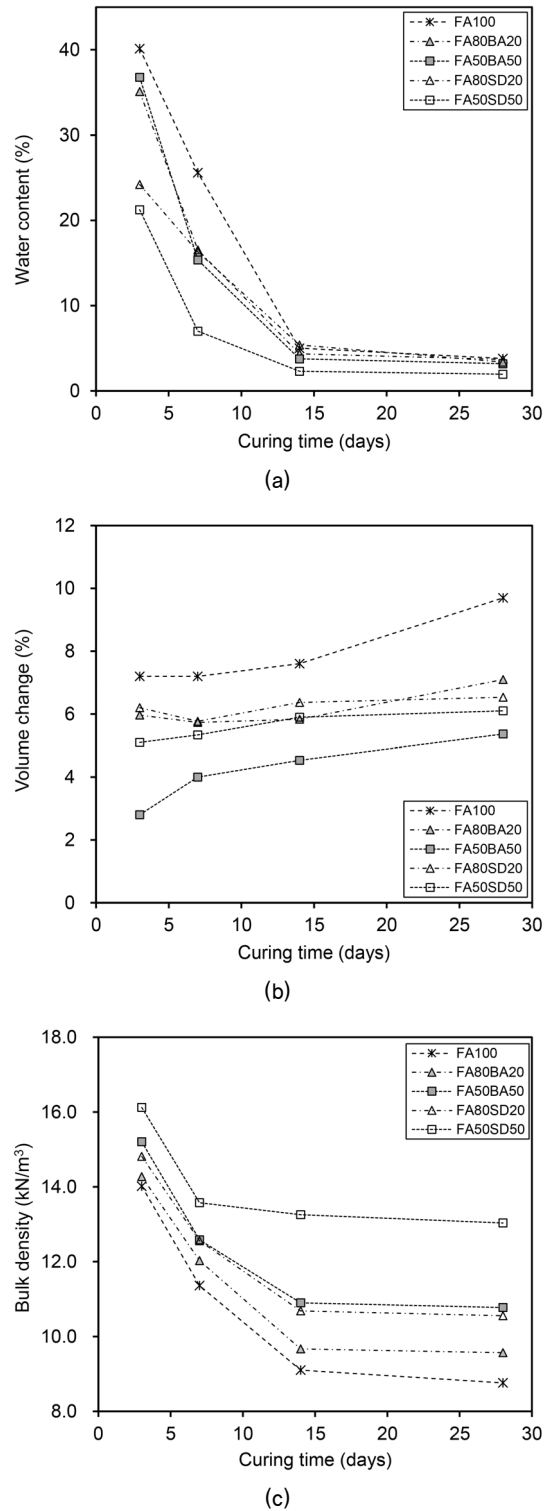


Fig. 3. (a) water content, (b) volume change, (c) bulk density of CLSM mixtures

되었다고 가정했을 때 혼합수량이 많을수록 간극률이 크기 때문이다. 이러한 경향은 양생 시간에 따라 유지 되었으며, 각 시료의 단위중량은 감소하는 경향을 보였다. 특히 양생 3일에서 7일 구간에서 가장 큰 단위중량 감소를 나타냈으며 FA50SD50 시료는 7일 이후, 나머지 시료는 14일 이후 수렴하는 경향을 보였다. 양생기간 동안 단위중량 변화율은 골재를 포함하지 않은 FA100 시료의 경우 양생 3일  $14.0\text{kN/m}^3$ 에서 양생 28일  $8.8\text{kN/m}^3$ 로 약 38% 감소하여 양생 시간에 따른 단위중량 감소 경향이 가장 크게 나타났다. 골재를 포함한 경우 FA80BA20 시료는 동일한 양생기간 동안 약 33%, FA50BA50 시료는 약 29% 정도 단위중량이 감소하였다. 규사를 골재로 사용한 경우 FA80SD20여 약 19%로 가장 작은 단위중량 감소율을 나타냈다. 이는 Fig. 3(a) 결과와 같이 함수비는 양생시간에 따라 감소하는 반면 부피 변화는 크지 않은 것으로 나타나(Fig. 3(b)), 경화체내의 간극은 유지되고 간극수가 감소하여 전체 단위중량이 감소한 것으로 판단된다.

양생 시간에 따른 단위중량 감소 경향은 동일한 골재를 사용한 경우에 골재율이 커질수록 작았으며, 골재 종류가 다른 경우 바텀애쉬가 규사보다 양생 기간에 따른 단위중량 감소에 효과적인 것으로 나타났다. 바텀애쉬의 비중과 규사의 비중은 차이가 없으나(Table 1), 바텀애쉬는 미연소탄소를 다량 포함하고 있어 미연소탄소의 내부에 존재하는 기공이 CLSM의 경량화에 도움이 된 것으로 판단된다. 단위중량이 작은 경량 CLSM을 제작하고자 하는 경우 바텀애쉬를 골재로 사용하는 것이 단위중량을 감소시키는 데 효과가 있을 것으로 보인다.

### 3.3 일축압축강도

단위중량 측정에 사용된 CLSM 시료의 일축압축강도를 측정한 결과는 Fig. 4(a)와 같다. 28일 양생기간 동안 모든 CLSM 시료에서 강도가 증가하는 경향을 보였으며, 특히 양생 3일부터 7일 구간에서 가장 큰 강도의 증가가 관찰되었다. 일축압축강도 시험 결과, 골재를 포함하지 않은 FA100 시료는 양생 3일, 28일에서 각각 약 0.3MPa와 1.2MPa의 강도가 측정되어 강도가 양생시간 동안 414% 증가하였다. 바텀애쉬를 골재로 사용한 경우에 FA80BA20, FA50BA50 시료에서 양생 3일에서 양생 28일까지 양생시간이 증가함에 따라 강도가 각각 384%, 184% 증가하였으며, 규사를 골재로 사용한 경우 FA80SD20, FA50SD50의 강도가 각각 291%, 368% 증가하였다.

골재의 종류와 골재량에 따른 강도 변화를 관찰하기 위해 바텀애쉬 및 규사를 골재로 사용한 시료 각각의 28일 강도

를 FA100 시료의 28일 강도로 정규화시킨 결과는 Fig. 4(b)와 같다. 규사를 골재로 사용하는 경우 경화체 내부에서 골재입자가 마찰 보강재역할을 하여 모든 재령일에서 FA100 시료보다 큰 강도를 보였으며, 강도 양상은 골재량(20%, 50%)에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 골재량 증가에 의해 입자 간 마찰력(frictional force)이 증가하였으나, 바인더 역할을 하는 플라이애쉬량이 감소함에 따라 부착력(cohesional force)이 감소하여 상대적인 효과가 서로 상쇄되었기 때문으로 판단된다. 하지만 바텀애쉬를 골재로 사용하는 경우 각각의 재령일에서 FA100 시료보다 낮은 강도를 보였으며, 강도 양상은 골재량이 20%에서 50%로 증가함에 따라 FA100 시료와 강도차이가 커지는 것으로 나타났다. 이는 바텀애쉬에 포함된 삼산화황( $\text{SO}_3$ )이 황산염(sulfate)을 생성시키며, 황산염이 시멘트 수화반응을 방해하여 강도저하를 일으켰기 때문이다(Irassar, 2005). 따라서 바텀애쉬를 이용한 CLSM의 경우 바텀애쉬의 골재 역할에 의한 마찰력 증가보다 바

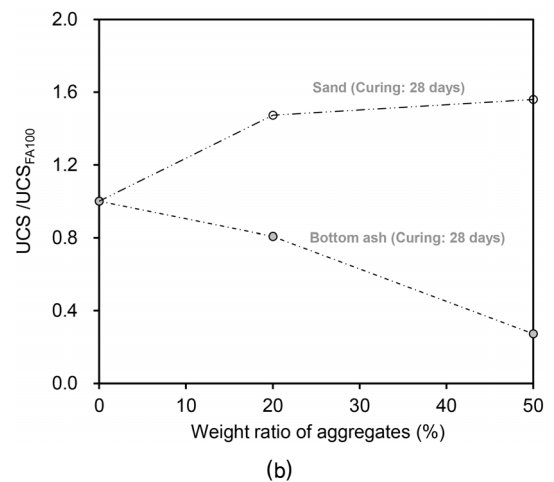
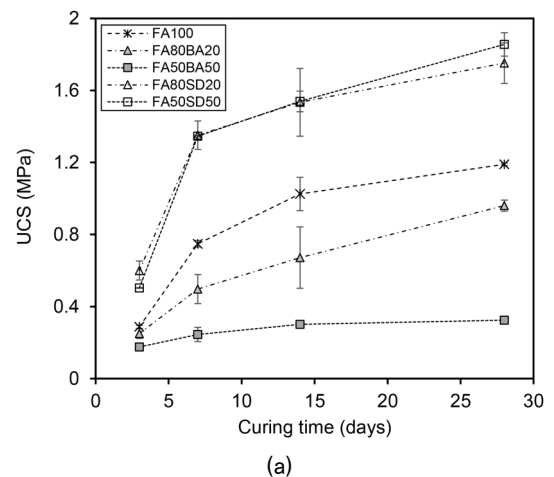


Fig. 4. Unconfined compression strength of CLSM mixtures: (a) unconfined compression strength with curing time, (b) normalized strength ( $\text{UCS}/\text{UCS}_{\text{FA100}}$ ) with varying weight ratio of aggregates at 28 curing days, error bar : standard deviation



인더의 부착력 감소가 더 크게 작용하여 FA100 시료의 강도보다 작아진 것으로 판단된다.

### 3.4 미세 구조 관찰

플라이애쉬의 자체 경화성을 이용하여 CLSM을 제작하는 경우 경화체 형성의 원리가 불분명하다. 일반적으로 플라이애쉬 경화체 형성 유무는 미세 구조 관찰을 실시하여 파악할 수 있다(Chindaprasirt et al., 2012; Kumar & Kumar, 2013). 제작된 CLSM 시료의 강도발현 메커니즘을 규명하기 위해 골재가 포함되지 않은 FA100 시료와 바텀애쉬를 골재로 사용하여 강도감소가 가장 크게 발생한 FA50BA50 시료에 대해서 전자주사현미경을 통한 미세구조관찰을 실시하였다. 미세구조 관찰 결과는 Fig. 5와 같다. 플라이애쉬는 일정 알칼리 조건(pH>11.5)에서 실리카-알루미나 무기질 결합이 분해되고 Fig. 5(a), (c)와 같이 작은 겔(gel)을 형성하게 된다. 중합반응을 통해 생성된 겔은 반응이 이루어

지지 않은 플라이애쉬 입자 사이에서 입자들을 부착시켜 경화체 역할을 하고 반응에 참여하지 않은 플라이애쉬 입자는 잔 골재의 역할을 하게 된다(Xu & Van Deventer, 2003; Duxson et al., 2005). 또한 FA50BA50 시료는 경화체의 미세구조 관찰에서 그림 Fig. 5(b), (d)와 같이 시멘트 수화반응(C-S-H 결합) 후 생성되는 작은 바늘 모양의 물질도 관찰되었다. 본 연구에서 사용된 플라이애쉬는 약 8.71%의 산화칼슘을 포함하고 있으며, 산화칼슘의 수화반응 결과물로 작은 바늘모양의 생성물이 형성된 것으로 판단된다. 시멘트 수화반응 결합물은 중합반응의 겔과 같은 역할을 하여 골재를 서로 연결하며 강도를 발현한다(Li et al., 2004). 관찰된 겔과 바늘모양 생성물의 성분을 파악하기 위해 EDS 분석을 실시하였다(Table 4). Fig. 5(a)-1은 O, Si, Al을 주성분으로 나타나 중합반응에 의한 겔임을 확인하였으며, Fig. 5(d)-2는 Fe, Ca, Si가 주성분으로 나타나, 수화반응 결과물로 판단된다.

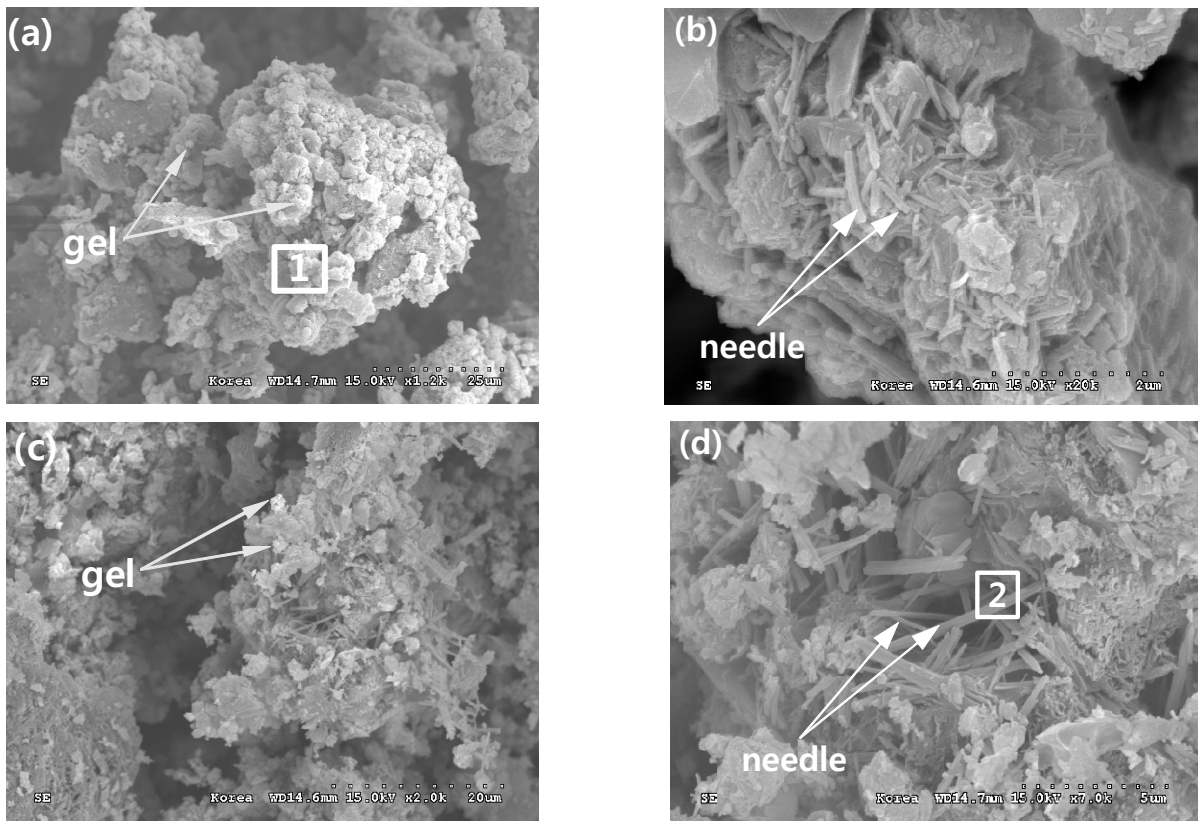


Fig. 5. SEM images of CLSM mixtures: (a) and (b)=FA100; (c) and (d)=FA50BA50. Note that the sections 1 and 2 indicate EDS analysis areas

Table 4. EDS elemental composition on fracture surface of CLSM

Position	Elemental composition (Atomic %)						Description
	O	Al	Si	K	Ca	Fe	
Fig. 5(a)-1	61.3	10.1	19.7	1.5	5.8	1.6	Geopolymer gels
Fig. 5(d)-2	-	11.5	17.4	-	30.1	41.0	Hydrated needles

### 3.5 X선 회절분석

경화된 플라이애쉬는 화학반응을 통해 초기 플라이애쉬의 광물조성과 다른 특성을 띠게 된다. 경화 후 생성된 CLSM 시료의 광물특성을 파악하고 강도발현 메커니즘을 규명하기 위해 플라이애쉬, 바텀애쉬, FA100, FA50BA50 시료의 X선 회절분석을 실시하였다. 각 시료의 X선 회절분석 결과는 Fig. 6과 같다. 화력발전소에서 생성된 상태의 플라이애쉬 시료(as received fly ash)에서는 비결정질 알루미늄규산염(amorphous aluminasilicate,  $2\theta=26\sim 28^\circ$ )과 석회(lime,  $2\theta=32, 37, 54^\circ$ )가 측정되었다. 바텀애쉬 시료의 X선 회절 패턴 역시 플라이애쉬의 패턴과 유사하게 측정되었으며 동일한 광물 특성을 갖는 것으로 판단된다. 본 연구에서 실시한 배합 중 FA100 시료의 X선 회절 패턴에서는 비결정질 알루미늄규산염을 의미하는  $2\theta=26\sim 28^\circ$ 의 구간에서 강도 값(intensity peak)의 폭이 좁아지고 측정된 각도의 위치가 좌측으로 이동하였으며, 이를 통해 비결정질 물질이 결정질로 변화하였음을 알 수 있다(Rattanasak & Chindaprasirt, 2009). FA100 시료에서 새롭게 생성된 물질은 광물특성 분석을 통해 비석(gismondine,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ ,  $2\theta=19^\circ, 25^\circ, 33^\circ$ )과 수화 황산염(ettringite,  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\theta=9^\circ, 15^\circ, 29^\circ$ )임을 알 수 있다. 비석의 경우 플라이애쉬에 알칼리 활성화제를 첨가하였을 때 비결정질 알루미늄규산염이 중합반응을 일으켜 생성되는 물질이고, 수화 황산염의 경우 시멘트의 수화반응을 통해 생성되는 물질이다(Irassar, 2005). 따라서 FA100 시료는 1차 지오폐리머 반응과 시멘트 수화반응이 모두 진행되었음을 알 수 있다. FA50BA50 시료의 X선 회절 패턴을 분석해보면 전체적으로 FA100 시료와 유

사한 경향을 보이며, 추가적으로 황산염 광물(thaumasite,  $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )이 관찰되었다. 황산염 광물인 타우머사이트는 시멘트 경화체 내에서 황산염 침식을 일으켜 강도를 저하시키는 원인이 된다(Irassar, 2005). FA50BA50 시료의 X선 회절 패턴에서도 FA100 시료와 동일하게 비석과 수화 황산염이 관찰되어 1차 지오폐리머 반응과 시멘트 수화반응이 진행되었음을 알 수 있고, 황산염 침식으로 인한 강도저하가 발생한 것으로 판단된다(Fig. 4).

### 3.6 고찰(재료-CLSM 특성)

본 연구에서 제시한 재료와 배합비에 따라 CLSM을 제조하고 시공 현장에 적용하고자 하는 경우 다음과 같은 사항을 고려해야 한다: 1) 등급 외 고칼슘 플라이애쉬를 활용한 CLSM을 현장에 적용 시 최소 Table 3에 제시된 함수비 이상을 사용하여야 충분한 유동 흐름성을 확보할 수 있으며, 이보다 다량의 혼합수를 사용하고자 하는 경우(유동 흐름성을 증가시키고자 하는 경우)에는 강도에 대한 영향을 고려하여야 한다; 2) 본 연구에서 제시한 배합비에 따른 일축압축강도는 양생 28일 동안 최대 414% 증가를 보였다. 이는 고분자 중합반응이나 시멘트 수화반응 경화 특성에 따라 28일 이후 강도는 증가할 것으로 보이며(Hsu et al., 2009; Hwang et al., 2013; Lee et al., 2013), 일반적으로 CLSM을 적용하는 시공 현장의 중요도를 고려했을 때 등급 외 고칼슘 플라이애쉬를 활용한 CLSM을 적용하기에 무리가 없을 것으로 판단된다; 3) 일축압축강도 결과로부터 상대적으로 큰 강도가 필요한 경우에 규사와 같은 일반적인 골재를 사용하는 것이 타당하나, 일반적인 경우에는 플라이애쉬만을 사용한 CLSM이나 바텀애쉬를 골재로 사용한 CLSM을 적용하여도 무방할 것으로 판단된다. 특히 바텀애쉬를 골재로 사용하는 경우 플라이애쉬만을 사용한 경우보다 작은 강도 범위를 보였지만, 골재율 50% 이내에서 인력으로 굴착 가능한 최소 강도 기준을 만족하며 부피변화 측정 결과(Fig. 3(b))와 같이 건조수축 저감 효과를 기대할 수 있다. 하지만 본 연구의 결과와 같이 바텀애쉬를 골재로 사용하는 경우 삼산화황의 함량에 따라 CLSM의 강도가 영향을 받기 때문에 추후 다양한 바텀애쉬를 골재로 사용한 CLSM의 특성 평가가 필요할 것으로 판단된다.

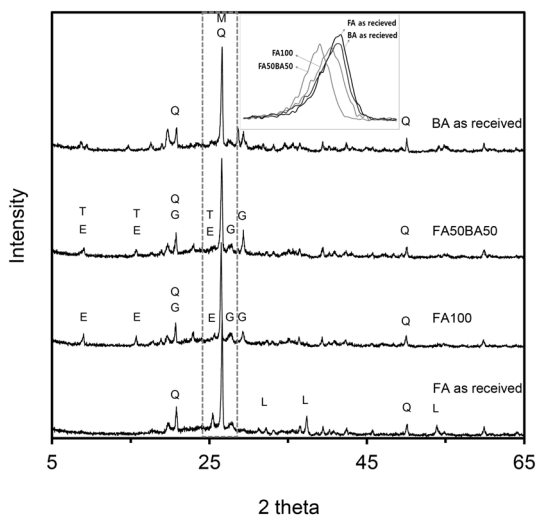


Fig. 6. XRD patterns of pure fly ash, bottom ash and mixtures (CLSM); E:ettringite, G:gismondine, L:lime, M:mullite, Q:quartz, T:thaumasite

## 4. 결 론

본 연구에서는 최근 발생량이 증가하고 있는 등급 외 플라이애쉬의 재활용 방안으로, 등급 외 플라이애쉬 중 상대적으로 산화칼슘 함량이 높은 플라이애쉬를 사용하여 다양



한 배합비로 제작한 CLSM 시료의 특성을 파악하였다. 이를 위해 플라이애쉬를 바인더로 사용하고 바텀애쉬와 규사를 골재로 하여 5개의 배합비에 따라 시료를 조성하였다. CLSM의 유동성, 일축압축강도, 단위중량, 미세구조관찰, X선 회절분석을 실시하였고, 실험 결과를 종합해보면 다음과 같다.

- (1) 배합된 CLSM 시료의 유동성은 FA100 시료의 경우 함수비 약 85%에서 유동성 기준인 200mm 흐름반경을 만족하였으며, 골재 종류와 관계없이 동일한 골재의 양이 증가함에 따라 선형적으로 유동성을 만족하는 함수비는 감소하였다.
- (2) 일축압축강도 시험 결과 골재를 사용하지 않은 FA100 시료의 28일 강도는 약 1.2MPa로 측정되었으며, 규사를 골재로 사용하는 경우 골재량 20%, 50%에서 FA100 시료보다 각각 약 147%, 156% 강도가 증가하였다. 바텀애쉬를 골재로 사용하는 경우 골재량 20%, 50%에서 FA100 시료보다 각각 약 81%, 27% 작은 강도를 보였다.
- (3) 각 시료의 단위중량을 측정된 결과 양생 14일까지 단위중량이 감소하는 경향을 보였으며, 이후 수렴하는 경향을 보였다. 바텀애쉬를 골재로 사용하는 경우 규사를 골재로 사용하는 경우보다 낮은 단위중량이 측정되었으며, 이 결과로부터 바텀애쉬를 골재로 사용하여 CLSM에 적용하는 경우 경량 CLSM으로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.
- (4) CLSM 시료의 미세구조관찰 결과 중합반응에 의한 겔과 수화반응에 의한 바늘모양의 형상이 관찰되었으며, 본 연구에서 사용된 등급 외 고칼슘 함유 플라이애쉬를 바인더로 사용하는 경우 주요 경화반응은 자체 pH에 의한 중합반응과 산화칼슘 성분에 의한 수화반응으로 판단된다.
- (5) CLSM 시료의 경화 후 광물특성을 파악하기 위한 X선 회절분석에서는 미세구조관찰 결과와 마찬가지로 중합반응에 의한 비석과 수화반응에 의한 수화 황산염이 측정되어 건조수축 저감에 도움을 주나 강도 역시 저감시키므로 바텀애쉬를 골재로 사용하는 경우 주의가 필요하다.

## 감사의 글

이 논문은 2014년도 전남대학교 학술연구비 지원과 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(No. NRF-2015R1A2A2A01006337).

## References

1. ACI, 229R (2005), Controlled low strength materials, *American Concrete Institute*, Farmington Hills, MI, USA.
2. ASTM C400 (2013), Standard test methods for quicklime and hydrated lime for neutralization of waste acid, West conshohocken, PA.
3. ASTM D422 (2007), Standard test method for particle size analysis of soils, West conshohocken, PA.
4. ASTM C618 (2012), Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete, West conshohocken, PA.
5. ASTM C1231 (2015), Standard practice for use of unbonded caps in determination of compressive strength of hardened concrete cylinders, West conshohocken, PA.
6. ASTM D854 (2014), Standard test methods for specific gravity of soil solids by water pycnometer, West conshohocken, PA.
7. ASTM D2488 (2009), Standard practice for description and identification of soils (visual-manual procedure), West conshohocken, PA.
8. ASTM D6103 (2004), Standard test method for flow consistency of controlled low strength material (CLSM), West conshohocken, PA.
9. Brewer, W. E. and Hurd, J. O. (1993), Controlled low strength material – Controlled density fill (CLSM-CDF) as a backfill around flexible Structures, *Structural performance of Pipes*, pp. 25~34.
10. Chindaprasirt, P., De Silva, P., Sagoe-Crentsil, K. and Hanjitsuwan, S. (2012), Effect of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems, *J. of Materials Science*, Vol. 47, No. 12, pp. 4876~4883.
11. Choi, S. K., Lee, S., Song, Y. K. and Moon, H. S. (2002), Leaching characteristics of selected Korean fly ashes and its implications for the groundwater composition near the ash disposal mound, *Fuel*, Vol. 81, No. 8, pp. 1083~1090.
12. Davidovits, J. (1989), Geopolymers and geopolymeric materials, *J. of Thermal Analysis*, Vol. 35, 1989, pp. 429~441.
13. Du, L., Folliard, K. J. and Trejo, D. (2002), Effects of constituent materials and quantities on water demand and compressive strength of controlled low-strength material, *J. of materials in Civil Engineering*, Vol. 14, No. 6, pp. 485~495.
14. Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., Mallicoat, S. W., Kriven, W. M. and Van Deventer, J. S. (2005), Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 269, No. 1, pp. 47~58.
15. Fredlund, M. D., Fredlund, D. G. and Wilson, G. W. (2000), An equation to represent grain-size distribution, *Canadian Geotechnical J.*, Vol. 37, No. 4, pp. 817~827.
16. Gabr, M. A. and Bowders, J. J. (2000), Controlled low-strength material using fly ash and AMD sludge, *J. of Hazardous Materials*, Vol. 76, No. 2, pp. 251~263.
17. Hwang, J. P., Shim, H. B., Lim, S. Y. and Ann, K. Y. (2013), Enhancing the durability properties of concrete containing recycled aggregate by the use of pozzolanic materials, *KSCE J. of Civil Engineering*, Vol. 17, No. 1, pp. 155~163.
18. Hu, J. and Wang, K. (2005), Effects of aggregate on flow properties of mortar, *In Proceeding of the Mid-Continent*

*Transportation Research Symposium*, p. 8.

19. Hsu, H. M., Cheng, A., Chao, S. J., Huang, R., Cheng, T. C. and Lin, K. L. (2009), Controlled low strength materials containing bottom ash from circulating fluidized bed combustion, *International J. of Pavement Research and Technology*, Vol. 2, No. 6, pp. 250~256.
20. Irassar, E. F. (2005), Thaumasite formation in limestone filler cements exposed to sodium sulphate solution at 20°C, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 27, No. 1, pp. 77~84.
21. Kim, H. K., Jeon, J. H. and Lee, H. K. (2012), Flow, water absorption, and mechanical characteristics of normal-and high-strength mortar incorporating fine bottom ash aggregates, *Construction and Building Materials*, Vol. 26, No. 1, pp. 249~256.
22. Kumar, A. and Kumar, S. (2013), Development of paving blocks from synergistic use of red mud and fly ash using geopolymerization, *Construction and Building Materials*, Vol. 38, pp. 865~871.
23. Lee, J. M., Kim, D. W. and Kim, J. S. (2011), Characteristics of co-combustion of anthracite with bituminous coal in a 200-MWe circulating fluidized bed boiler, *Energy*, Vol. 36, pp. 5703~5709.
24. Lee, N. K., Kim, H. K., Park, I. S. and Lee, H. K. (2013), Alkali-activated, cementless, controlled low-strength materials (CLSM) utilizing industrial by-products, *Construction and Building Materials*, Vol. 49, pp. 738~746.
25. Li, H., Xiao, H. G., Yuan, J. and Ou, J. (2004), Microstructure of cement mortar with nano-particles, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 35, No. 2, pp. 185~189.
26. Misra, A., Biswas, D. and Upadhyaya, S. (2005), Physico-mechanical behavior of self-cementing class C fly ash-clay mixtures, *Fuel*, Vol. 84, No. 11, pp. 1410~1422.
27. Puppala, A. J., Chittoori, B. and Raavi, A. (2014), Flowability and density characteristics of controlled low-strength material using native high-plasticity clay, *J. of Materials in Civil Engineering*, Vol. 27, No. 1, 06014026, pp. 1~6.
28. Rattanasak, U. and Chindaprasirt, P. (2009), Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer, *Minerals Engineering*, Vol. 22, No. 12, pp. 1073~1078.
29. Thomas, M. D. A. (2007), Optimizing the use of fly ash in concrete, Skokie, IL, USA: *Portland Cement Association*, Skokie, IL, USA.
30. Turner, J. P. (1997), Evaluation of western coal fly ashes for stabilization of low-volume roads, in testing soil mixed with waste or recycled materials, *ASTM International*, West conshohocken, PA, pp. 157~172.
31. Xu, H. and Van Deventer, J. S. (2003), Effect of source materials on geopolymerization, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 42, No. 8, pp. 1698~1706.
32. Yoon, S. W. and Rho, J. S. (2004), Preparation and application of CSA expansive additives using industrial wastes, *J. of the Korea Concrete Institute*, Vol. 16, No. 3, pp. 369~374.